

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-242910

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-78918

(22)出願日 平成4年(1992)2月29日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 田中 浩一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

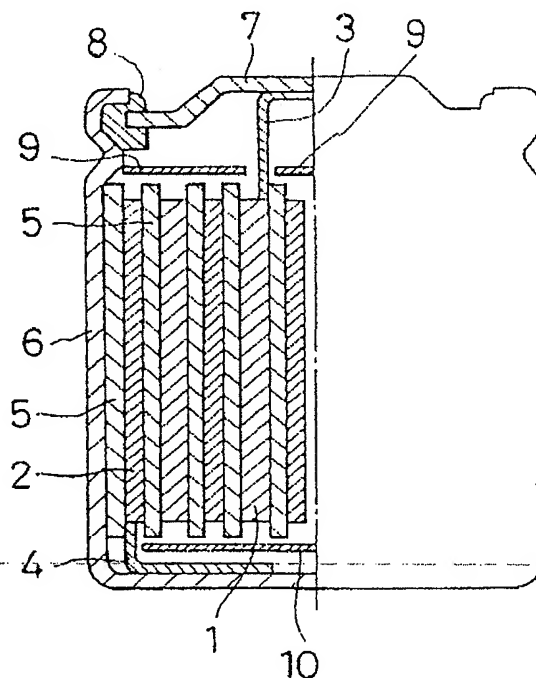
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液電池

(57)【要約】

【構成】 電解液の非水溶媒として炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンの中から選ばれた溶媒と、炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルから選ばれた溶媒の混合溶媒を使用する。

【効果】 4V系電池とした場合でも、長期間の充放電サイクルや充電状態での長期保存に耐え、しかも-20℃の低温環境下において使用した場合でも非水溶媒が凍結せず、極めて好特性な非水電解液電池を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 軽金属、軽金属を電荷移動のための可動イオン種として含む炭素質材料、化合物、合金のいずれかからなる負極と、正極と、前記軽金属の塩からなる電解質を非水溶媒に溶解した電解液とからなる非水電解液電池において、

前記非水溶媒が炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトンの中から選ばれた溶媒と、炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチルまたは n -酪酸メチルから選ばれた溶媒の混合溶媒であることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチルまたは n -酪酸メチルから選ばれた溶媒の混合比（プロピオン酸メチルまたは n -酪酸メチル／炭酸ジメチル）が体積比で0.1～1の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 上記非水溶媒中における炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトンから選ばれた溶媒の混合比が30～60体積％であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に関し、特に非水溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム、ナトリウム等の軽金属を可動イオン種として含む炭素質材料を負極に用いた非水電解液電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有するため、広く民生用電子機器等の電源に用いられており、最近では、この種の電池の二次電池化への研究、開発も盛んに行われている。

【0003】このような炭素質材料を用いた非水電解液二次電池としては、これまで3V系電池が実現されているが、さらなる高エネルギー密度化を図るべく、4V系電池へ目指して検討が進められている。そして、このような非水電解液二次電池においては、たとえば正極活物質として LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 等のリチウム複合酸化物を用いることで、4V系電池とすることが可能であることが見出されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、負極に炭素質材料を、正極に上記リチウム複合酸化物を使用する上記非水電解液二次電池の非水溶媒としては、粘度が低いこと（0.4～0.5cP）、融点が低いこと（-60～-100℃）からエーテル類をその一成分として使用するものが用いられている。しかしながら、このような非水溶媒を使用する非水電解液二次電池は、初期特性には優れたものの、充電電位を4V以上に設定して充放電サイクルを繰り返したり、充電状態で長期間貯蔵する

と、特性が大きく劣化し、商品化に至らなかった。

【0005】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、4V系電池とした場合にも、充放電サイクルの繰り返し、充電状態で貯蔵に耐え得る非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液電池は、軽金属、軽金属を電荷移動のための可動イオン種として含む炭素質材料、化合物、合金のいずれかからなる負極と、正極と、前記軽金属の塩からなる電解質を非水溶媒に溶解した電解液とからなる非水電解液電池において、前記非水溶媒が炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトンの中から選ばれた溶媒と、炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチルまたは n -酪酸メチルから選ばれた溶媒の混合溶媒であることを特徴とするものである。

【0007】または、炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチルまたは n -酪酸メチルから選ばれた溶媒の混合比（プロピオン酸メチルまたは n -酪酸メチル／炭酸ジメチル）が体積比で0.1～1の範囲であることを特徴とするものである。さらには、上記非水溶媒中における炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトンから選ばれた溶媒の混合比が30～60体積％であることを特徴とするものである。

【0008】本発明者らが検討を重ねた結果、従来の非水電解液二次電池において、充電電位を4V以上に設定した場合に生じる特性劣化は、充電に際して非水溶媒の一成分として混合されているエーテル類が分解することによって誘起されることが判明した。そして、エーテル類の代わりに、エステル類を使用することにより、上記不都合が解消されることが判明した。

【0009】すなわち、エーテル類の分解電位は、テトラヒドロフランが3.7V、1,2-ジメトキシエタンが4.0Vと一般に低いのにに対して、エステル類では、炭酸プロピレンが4.7V、炭酸エチレンが4.6V、 γ -ブチロラクトンが4.9V、炭酸ジメチルが4.6V、プロピオン酸メチルが5.0V、 n -酪酸メチルが5.0Vと高い値を示す。

【0010】従来の電池では、電解液成分の内、分解電位の低いこれらのエーテルが、充電中あるいは充電状態での長期貯蔵中に分解を起こしてしまい、電池特性を劣化させるものと考えられる。一方、エステル類は、上述のように分解電位が高いので、エステル類を非水溶媒として使用すればこのような不都合が解消され、充放電サイクルの繰り返し、充電状態で長期貯蔵に耐え得るものとなる。

【0011】エステル類のうち炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトンは、比較的安定性が高いだけでなく、誘電率が高く、電解質として通常使用されている六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、ほうフ

ッ化リチウム等の溶質を良く溶かすといった長所を有する。(溶かせる電解質が多いことは、導電率を始めとする電気化学的特性に好影響を及ぼす。)しかし、これらの溶媒は、上記長所を有する反面、粘度が高い(1.4~10cP)、融点が高いという欠点をも有している。

【0012】そこで、本発明者らは、この様な現状を踏まえ、高安定、低粘度な溶媒として、まず炭酸ジメチル(粘度0.585cP)を見出した。(ここで、低粘度溶媒としてエーテル類を添加することも考えられるが、エーテル類は安定性が低く、4V系電池の非水溶媒に添加するには不適當である。)

【0013】ところが、例えば炭酸ジメチルと炭酸プロピレンとを混合した非水溶媒を使用した場合、低温時の電池特性が不満足なことが分かった。これは、炭酸プロピレンの融点が高いのに加えて炭酸ジメチルも融点が高くて高く、電解液自体が-10℃程度で凍結してしまうためである。電池の低温特性は、一般に最低でも-20℃程度まで要求されることが多いことを考慮すると、これでは電池として実用性に欠ける。

【0014】そこで、本発明者らは、さらに上記非水溶媒にプロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチルを適量混合することで、上記非水溶媒の欠点が補われ、電池の低温特性が向上することを見出した。これは、プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルが、低粘度、低融点であるためである(プロピオン酸メチル:粘度0.5cP, 融点-87℃、n-酪酸メチル:粘度0.526cP, 融点-95℃)。また、炭酸ジメチル、プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルの導電率(20℃)は、それぞれ最大で11mS/cm、14mS/cm、9mS/cmと同レベルにあり、この点からみても欠点はカバーしても長所を損なうことはなく、さらに、プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルは、電池の安全性を高める効果もあり、凝固点降下用の溶媒として好適なものであると言える。

【0015】なお、低粘性、低融点非水溶媒としては、炭酸プロピレンとプロピオン酸メチルとの2成分混合系あるいは炭酸プロピレンとn-酪酸メチルとの2成分混合系も考えられるが、プロピオン酸メチルやn-酪酸メチルは、炭酸ジメチルに比べて、正極活物質として多用される LiCoO_2 等のリチウム複合酸化物を化学的に還元する力がやや強い。このため、炭酸ジメチルを添加せずに炭酸プロピレンとプロピオン酸メチルのみより非水溶媒を構成すると、安定性において不十分なものとなる。プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルは、その比率をある値以下に抑えれば、他の溶媒による安定化効果により、正極活物質との反応性が抑制できる。したがって、非水溶媒を炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンの中から選ばれた溶媒と、炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチル、n-酪酸メチルから選ばれた

溶媒より構成することにより、電気化学的特性に優れ、高安定性、低粘性、低融点のいずれをも満たすものとなるのである。

【0016】炭酸ジメチルとプロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチルの体積混合比(プロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチル/炭酸ジメチル)は、正極活物質に対する化学的安定性を確保するには0.1~1の範囲であることが好ましい。非水溶媒中における炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンの混合比は、30~60体積%であることが望ましい。これらエステル溶媒の混合比が上記範囲からはずれると導電率が不足する虞れがある。

【0017】上記非水電解液電池において使用される負極としては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属や、充放電反応に伴いリチウム等のアルカリ金属をドーブ/脱ドーブする材料を用いることができる。後者の例としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー、あるいはコークス、ポリマー炭、カーボン・ファイバー等の炭素材料を用いることができるが、単位体積当りのエネルギー密度が大きい点から、炭素質材料を使用することが望ましい。炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類(石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等)、カーボンブラック(アセチレンブラック等)、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体(有機高分子材料を500℃以上の適当な温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの)、炭素繊維等が用いられる。

【0018】一方、正極としては、二酸化マンガン、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらとリチウムとの複合化合物 $[\text{Li}_x\text{MO}_2]$ (但し、Mは、Co、NiまたはMnを表し、 $0.5 \leq x \leq 1$ である)で表わされる複合酸化物などを用いることができる。特に、高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性にも優れることから、リチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が望ましい。

【0019】なお、本発明の非水電解液電池の仕様としては、3V系電池、4V系電池であっても一次電池、二次電池であってもいずれでもよい。

【0020】

【作用】炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンは、安定性が高く、高誘電率であるが、高粘度、高融点といった欠点を有する。このような炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンに炭酸ジメチルを混合すると、粘度が低減し、さらに、プロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチルを添加すると、凝固点が降下して-20℃程度の低温環境下においても凍結しなくなり、非水溶媒として好適なものとなる。

【0021】なお、炭酸ジメチルとプロピオン酸メチル

またはn-酪酸メチルを混合する際に、炭酸ジメチルとプロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチルの体積混合比（プロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチル／炭酸ジメチル）および全非水溶媒中の炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンの混合比を適正なものとする、安定性、導電率、凝固点、粘度が最適化する。

【0022】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。なお、本実施例は、本発明を二次電池に適用した例である。

【0023】実施例1

図1に本実施例で作製する円筒型非水電解液二次電池を示す。まず、帯状正極1を以下のようにして作製した。市販の炭酸リチウムと炭酸コバルトを、組成比 $Li/Co=1:1$ となるように混合し、空气中で900℃-5時間焼成して、リチウム・コバルト酸化物 $LiCoO_2$ を得た。この得られたリチウム複合酸化物を正極活物質として91重量部、導電剤として黒鉛6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、更にN-メチル-2-ピロリドンで混練して、ペースト状とした。そして、このペーストを帯状のアルミニウム箔の両面に塗布して帯状正極1を作成した。

【0024】次に、帯状負極2を以下のようにして作成した。粉碎したピッチコークス90重量部に、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで混練、ペースト状にした。そして、このペーストを帯状の銅箔の両面に塗布して帯状負極を作成した。

【0025】なお、正極1及び負極2には、集電を行なうため、それぞれアルミニウム製の正極リード端子3

*と、ニッケル製の負極リード端子4とを接触してある。このようにして作成された正極1および負極2を間に、ポリプロピレン製のマイクロポラス・フィルムからなるセパレータ5を介在させながら互いに積層し、多数回巻回して、渦巻型の電極体を作った。

【0026】そして、該電極体を、ニッケル・メッキを施した鉄製電池容器6中に収納し、負極リード端子4を、電池容器6の内底部にスポット溶接により接続し、一方、正極リード端子3は、電池封口板7に同様にして接続した。

【0027】次いで、電極を収納した電池容器6中に、炭酸プロピレンと炭酸ジメチルとプロピオン酸メチルとを4:4:2なる体積混合比で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/1を溶解させた電解液を注液し、該電池容器6と前記電池封口板7とをポリプロピレン製パッキング8を介して嵌合してかしめ、密封することで、円筒型非水電解液二次電池（実施例電池1）を作製した。なお、上記円筒型非水電解液二次電池の寸法は、外径20mm、高さ50mm、容量は1000mAhであった。

【0028】実施例2～実施例6

非水溶媒として表1に示す組成を有する混合溶媒を使用する以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池（実施例電池2～実施例電池6）を作成した。

【0029】比較例1，比較例2

非水溶媒として表1に示す組成を有する混合溶媒を使用する以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池（比較例電池1，比較例電池2）を作成した。

【0030】

【表1】

	混合溶媒の組成（体積比）
実施例電池1	炭酸プロピレン：炭酸ジメチル：プロピオン酸メチル＝4：4：2
実施例電池2	炭酸エチレン：炭酸ジメチル：プロピオン酸メチル＝4：4：2
実施例電池3	γ-ブチロラクトン：炭酸ジメチル：プロピオン酸メチル＝4：4：2
実施例電池4	炭酸プロピレン：炭酸ジメチル：n-酪酸メチル＝4：4：2
実施例電池5	炭酸エチレン：炭酸ジメチル：n-酪酸メチル＝4：4：2
実施例電池6	γ-ブチロラクトン：炭酸ジメチル：n-酪酸メチル＝4：4：2
比較例電池1	炭酸プロピレン：テトラヒドロフラン＝1：1
比較例電池2	炭酸プロピレン：1，2-ジメトキシエタン＝1：1

【0031】そして、このようにして作成された各電池について、定電圧充電により4.2Vまで充電した後（作成された電池は放電状態であるので）、以後の評価を行った。

※【0032】充放電サイクル繰返し後の容量維持率の検討

まず、各電池について、0.5Cの定電流充放電試験を行ない、500サイクル後の容量維持率を求めた。その

結果を表2に示す。

【0033】

*【表2】

*

	500サイクル後の容量維持率(%)
実施例電池1	73.2
実施例電池2	75.1
実施例電池3	72.5
実施例電池4	73.4
実施例電池5	74.9
実施例電池6	72.8
比較例電池1	45.3
比較例電池2	50.2

【0034】表2からわかるように、充放電サイクルに伴う容量の低下は、比較例電池1、比較例電池2では大きいものに対して、実施例電池1～実施例電池6においては、500サイクルを越えても70%以上の容量を維持している。

【0035】また、500サイクル終了時点で、電池を分解して内容物の調査を行った結果、比較例電池1では、セパレータが濃い褐色に変色しており、比較例電池4では、赤褐色に変色していた。これは、充放電サイクル中に非水溶媒の分解が生じていたことを如実に表わすものであり、特に、比較例電池4で赤褐色だったのは、電解液の分解に加えて、正極活物質のLiCO₂の一※

※部が溶出したことを示している。

【0036】一方、実施例電池1～実施例電池6では、ほとんど変色が見られず、比較例電池に見られたような電解液の分解が起こっていないことが示された。

【0037】充電状態で貯蔵した場合の容量維持率の検討

次に、各電池を充電状態で45℃、1,000時間貯蔵した後、0.2C定電流放電を行い、開路電圧および容量維持率を調べた。その結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

	貯蔵後開路電圧(V)	容量維持率(%)
実施例電池1	3.99	81.6
実施例電池2	4.01	83.9
実施例電池3	3.97	80.2
実施例電池4	3.99	81.5
実施例電池5	4.01	84.1
実施例電池6	3.98	80.6
比較例電池1	3.85	55.1
比較例電池2	3.89	57.7

【0039】表3からわかるように、比較例電池1、比較例電池2では、容量維持率がいずれも60%以下であるのに対して、実施例電池1～実施例電池6では、いずれも貯蔵後において80%以上の容量を保っている。また、各電池について分解調査を行ったところ、上述の場合と同様に比較例電池1、比較例電池2では、非水溶媒の分解が生じており、一方実施例電池1～実施例電池6では何ら異常が生じていないことを示唆する結果が得られた。

【0040】次に、非水溶媒にプロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチルを添加することによる効果を調べた。

【0041】プロピオン酸メチルを混合することによる非水溶媒の凝固点の変化

*

溶媒混合体積比 (プロピオン酸メチル/ 炭酸ジメチル)	凝固点 (°C)	LiCoO ₂ に対する 還元性の有無
0	約-10	無
0.1	約-20	無
0.2	約-25	無
0.4	約-30	無
0.6	約-40	無
0.8	約-50	無
1	約-60	無
1.2	約-70	有

【0043】表4からわかるように、非水溶媒においては、プロピオン酸メチルが全く添加されていない場合には凝固点が-10℃と高く、プロピオン酸メチルの混合体積比の増大に伴って、凝固点が降下する。そして、プロピオン酸メチル/炭酸ジメチルを0.1以上とすることにより、凝固点は実用範囲とされる-20℃以下にまで低下する。一方、正極活物質に対する安定性は、プロピオン酸メチル/炭酸ジメチルを1以下に抑えれば維持できる。

【0044】n-酪酸メチルを混合することによる非水※

*まず、炭酸プロピレン、炭酸ジメチルおよびプロピオン酸メチルを混合してなる非水溶媒について、プロピオン酸メチルと炭酸ジメチルの混合体積比(プロピオン酸メチル/炭酸ジメチル)を表4に示すように変え、それぞれの非水溶媒について凝固点を調べた。その結果を表4に示す。なお、プロピオン酸メチルは、正極活物質であるリチウム複合酸化物を還元する力がやや強いので、これが電池特性に影響する可能性が考えられるので、凝固点と同時にLiCoO₂に対する還元性の有無についても調べた。その結果も併せて表4に示す。

【0042】

【表4】

※溶媒の凝固点の変化

炭酸プロピレン、炭酸ジメチルおよびn-酪酸メチルを混合してなる非水溶媒について、n-酪酸メチルと炭酸ジメチルの混合体積比(n-酪酸メチル/炭酸ジメチル)を表4に示すように変え、それぞれの非水溶媒について凝固点を調べた。その結果を表4に示す。また、LiCoO₂に対する還元性の有無についても調べた。その結果を併せて表5に示す。

【0045】

【表5】

1 1		1 2
溶媒混合体積比 (n-酪酸メチル/ 炭酸ジメチル)	凝固点 (°C)	LiCoO ₂ に対する 還元性の有無
0	約-10	無
0.1	約-20	無
0.2	約-25	無
0.4	約-30	無
0.6	約-40	無
0.8	約-50	無
1	約-60	無
1.2	約-70	有

【0046】表5からわかるように、非水溶媒においては、n-酪酸メチルが全く添加されていない場合には凝固点が-10℃と高く、n-酪酸メチルの混合体積比の増大に伴って、凝固点が降下する。そして、n-酪酸メチル/炭酸ジメチルを0.1以上とすることにより、凝固点は実用範囲とされる-20℃以下にまで低下する。一方、正極活物質に対する安定性は、n-酪酸メチル/炭酸ジメチルを1以下に抑えれば維持できる。

【0047】したがって、以上の結果から、非水溶媒を、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン等から選ばれた溶媒と、炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチルにより構成することにより、4V系電池においても安定で、長期間の充放電サイクルや、充電状態での長期貯蔵にも耐え得る、極めて好特性な電池を得ることができることがわかった。

【0048】また、プロピオン酸メチル/炭酸ジメチル(体積比)またはn-酪酸メチル/炭酸ジメチル(体積比)を0.1~1、全非水溶媒に占める炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンから選ばれた溶媒の混合比を30~60体積%とすると、安定性、導電率、凝固点、粘度が最適化されることがわかった。

【0049】なお、本実施例では、電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用した。が、ほうフッ化リチウムや過塩素酸リチウム等の他のリチウム塩にした場合でも、類似の結果が得られた。さらに、ここでは、4V系非水電解液二次電池とした場合の効果について記述したが、3V系電池、一次電池とした場合にも本発明の効果が発揮されることは明白である。

*【0050】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明においては、リチウム、ナトリウム等の軽金属、またはこれらを電荷移動のための可動イオン種として含む炭素質材料、化合物、合金からなる負極と、正極と、前記軽金属の塩からなる電解質を非水溶媒に溶解した電解液とからなる非水電解液電池において、前記電解液が、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトンから選ばれた溶媒に、炭酸ジメチルと、プロピオン酸メチルまたはn-酪酸メチルとを混合させた混合溶媒系からなるので、4V系電池においても安定で、長期間の充放電サイクルや、充放電状態での長期貯蔵にも耐え、しかも低温特性も優れる極めて好特性な電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液電池の一例構成例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・帯状正極
- 2・・・帯状負極
- 3・・・正極リード端子
- 4・・・負極リード端子
- 5・・・セパレータ
- 6・・・電池容器
- 7・・・電池封口板
- 8・・・パッキング
- 9・・・絶縁板
- 10・・・絶縁板

(8)

特開平5-242910

【図1】

